

## 歯科用合金の成分分析(1) : スズ, インジウムを含む歯科鑄造用パラジウム合金の重量分析法

著者	佐藤 正紀, 伊藤 七郎
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	8
ページ	131-134
発行年	1979-03-25
URL	<a href="http://doi.org/10.14983/00000176">http://doi.org/10.14983/00000176</a>



歯科用合金の成分分析 I  
スズ，インジウムを含む歯科鑄造用  
パラジウム合金の重量分析法

歯 学 部 佐 藤 正 紀  
伊 藤 七 郎

Masanori SATO and Shichiro ITO: The analysis of the  
components for the Dental alloys, I.

A Gravimetric Analysis of Dental Casting Palladium-  
Silver Alloys containing Indium and Tin

(1978年11月1日受理)

## 歯科用合金の成分分析 I

### スズ、インジウムを含む歯科鑄造用 パラジウム合金の重量分析法

歯科鑄造用および加工用合金は、歯科材料関係の会社より、各種合金として販売されており、これら合金の特性を示す組成には多くの興味を持たれる。しかしたとえばメタルボンド用合金についての組成の成分表示は、日本工業規格によって、金、銀、パラジウム等の組成表示は定められているが、比較的少量成分であるスズ、インジウム等の表示はその他として記される場合が多い。したがって製造会社によっては少量成分の明確な組成表示がなく、またあってもその表示が実際の組成と異なることがある。各研究室において、上記合金を試作しその物性を調査研究する際、溶成前の各金属の配合比と溶成後の合金の組成とが、その製作過程における低沸点物の蒸発等のため、組成変化をきたすことがあり、その変化量によっては合金の特性に大きな影響を与えることがあると思われる。ことにメタルボンド用合金におけるスズ、インジウムの組成は、その後の陶材との溶着に対し、著しい影響をおよぼすことが知られている。それゆえ、これら歯科用市販および試作合金の組成を知ることは、歯科用合金の改良あるいは開発にぜひとも必要である。そのための分析法として、現在日本工業規格に示されている方法は歯科非鑄造用金銀パラジウム合金（パラジウム合金）として、金、銀、パラジウムの定量法が記載されているのみで、前記少量成分の分析法は示されていない。

今回歯科用合金の成分分析の第一報として、スズ、インジウムを含むパラジウム合金（パラジウム、銀）について簡易的に行なえる重量分析法を紹介する。

## 実 験 法

### 1. 試料の溶解

試料約 0.5g を石油ベンジンで油分を除き、水洗乾燥させ精確に試料を秤量し、これを約 6N-硝酸 20ml に加え水浴上で加温しスズを除く銀、パラジウム、インジウムを溶解させる。

## 2. スズの定量

試料を硝酸に溶解し放冷後、日本工業規格に規格された濾紙（5種B）で濾過し、残留物を硝酸含有の温水で洗浄、洗液は濾液と合わせる。残留物はメタスズ酸として沈澱しており、これを乾燥後直ちに重量既知の磁器坩堝内で加熱し濾紙を完全に灰化し、メタスズ酸を  $\text{SnO}_2$  としその重量を測定する。

$$\text{Sn}(\%) = \frac{\text{SnO}_2(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 0.7876 \times 100$$

## 3. 銀の定量

スズを除去した濾液（銀、パラジウム、インジウムを含有する）を約  $80^\circ\text{C}$  に加温し、希塩酸を攪拌しながら滴加し塩化銀の沈澱を生成させる。沈澱が生成しなくなるまで行ない、さらに少過剰の希塩酸を加え水浴上で沈澱を熟成し、暗所に8時間以上放置する。この場合塩素イオンが過剰に存在すると銀はクロロ錯塩を生成し、溶解度が増加する。そしてこの塩化銀の沈澱を5種Cの濾紙で濾過し、100倍希硝酸溶液で洗浄し洗液は濾液と合併する。塩化銀はパラジウム等の共存成分を吸着しており、濾紙上の沈澱を温希アンモニア水で溶解し、加温後温水で約150mlとする。約6N-硝酸を滴加し塩化銀を再沈澱させ、さらに約1N-塩酸1mlを加え攪拌し、静かに加温そして暗所に8時間以上放置する。重量既知のガラス濾過器（G・4）で濾過し、100倍希硝酸溶液で洗浄後冷水で十分洗浄、濾液および洗液はパラジウム定量用試料に合併する。沈澱をガラス濾過器とともに約  $130^\circ\text{C}$  の空気浴中で約1時間乾燥し、デシケーター中で放冷後秤量する。

$$\text{Ag}(\%) = \frac{\text{AgCl}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 0.7527 \times 100$$

## 4. パラジウムの定量

スズ、銀を分離した試料溶液を水浴上で蒸発乾涸させ、塩酸を滴加し硝酸を除去し、再びこの操作を繰り返し完全に塩化物としたのち全容積を約300mlに調整し約0.5N-塩酸溶液となるように塩酸を添加する。1%のジメチルグリオキシムエタノール溶液をパラジウム10mgあたり約5mlの割合で添加し、よく攪拌し水浴上で加温熟成を行なったのち約1時間放置後重量既知のガラス濾過器（G・4）で沈澱を濾過し、最初に塩酸含有の温水で洗浄し、次に水最後にエタノールで洗浄する。 $110^\circ\text{C}$  で乾燥しデシケーター中で放冷後、ガラス濾過とともに秤量する。

$$\text{Pd}(\%) = \frac{\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 0.3167 \times 100$$

## 5. インジウムの定量

パラジウムジメチルグリオキシムの沈澱を除去した濾液、およびその洗液について行な



う。試料溶液は上記の操作を行なうためその全溶液量は約 500ml 以上におよぶ、これを約 70~80ml 程度に蒸発濃縮する。このとき不溶性物質が生じたならば濾過する。濾液を塩化アンモニウムの存在下で 6N-アンモニア水によって水酸化インジウムの沈澱を生成させ、加温熟成し濾紙（5 種 B）で濾過洗浄を行なう、洗浄は濾液中に塩化アンモニウムがなくなるまで行なう。乾燥後重量既知の白金坩堝に入れ、350°C 以上で加熱し  $\text{In}_2\text{O}_3$  としデシケーター中で放冷後その重量を秤量する。

$$\text{In}(\%) = \frac{\text{In}_2\text{O}_3(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 0.8271 \times 100$$

## 考 察

合金の溶解法として硝酸または王水が使用できる。溶解に要する時間は約 0.5g のパラジウム合金に対し、王水では 1~2 時間程度で完全に溶解し、一方硝酸では数時間を費やす。ただし硝酸の濃度によって多少異なり、濃度が高いと溶解しにくくなる約 6N-硝酸が適当のように思われる。王水による溶解は溶解後塩化物にする操作として、蒸発乾涸を行ない塩酸を滴加する。このときにスズは塩化第 2 スズ ( $\text{SnCl}_4$ ) となり、揮散することがある。 $\text{InCl}_3$  も昇華するがその温度は約 600°C である。これを防ぐには硫酸の添加が必要である、しかしさらに後の操作としてパラジウムをジメチルグリオキシムにより沈澱させる際に、硫酸の共存はこの沈澱の生成を不完全にする。そのため王水の使用は溶解時間は短くてすむが、実験操作を困難にする。さて硝酸を使用する利点はパラジウム、銀、インジウムの溶解は可能であるが、スズはメタスズ酸 ( $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11}$ ) となり溶解不可能である。しかしスズをこの不溶性メタスズ酸として他の成分から分離できる点である。なお試料を溶解するにあたりその表面積を大きくするため、ローラーで圧延し適当な大きさに接断することで溶解時間を幾分短縮できる。ただしこの圧延操作中に不純物混入の機会を、あたえることになるので注意が必要である。

次にパラジウムを定量する際、パラジウム、ジメチルグリオキシムの沈澱はかさばるので、試料溶液の 10 分の 1 を精確に採取し、それについて定量するのが一般である。ところが試料中のインジウムの含有量が比較的少量なので、試料溶液中の全インジウムの沈澱を得るため、試料溶液中の全パラジウムを沈澱させ秤量した。この点パラジウムの分離法について一考すべき所と思われる。

インジウムはホウ素族元素でアルミニウムと同様両性を示し、また水酸化アンモニウムによって水酸化物を生成する。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  は過剰のアンモニアにほとんど溶けないが、In

(OH)<sub>3</sub> はアンモニアの過剰により、大きく影響をうける。希塩酸に溶解したインジウムの水溶液にアンモニア水を注加していくと、pH 4 前後から水酸化インジウムの沈澱が生じ始め約 pH 10 付近から沈澱の溶解が見られる。よってその最適 pH 範囲は8～9と思われる。したがって塩化アンモニウムの存在が重要となる。

この実験法は試薬、器具類等において白金坩堝を除けば、その諸経費は少額で行なえる。そこでいくつかの問題点例えば、試料の溶解あるいは蒸発濃縮といった比較的時間のかかる操作に対応できるならば、歯科系大学の教養課程における化学実験に取り入れることも可能と思われる。

本稿作成にあたり当教室の薩摩林教授には多大な御指導を賜わり厚く御礼申し上げます。また試料を供与して下さった理工学教室そして研究に対する有益な御助言を賜わった横塚、吉田両教授に深く感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 新実験化学講座〔9〕分析化学〔1〕, 丸善 (1976).
- 2) 日本工業規格, T6105—1974.
- 3) 樋田龍太郎, 原沢四郎, 分析化学実験法 I, 共立出版 (1963).
- 4) R.A. Day, Jr. and A.L. Underwood, Quantitative Analysis, Prentice-Hall, Inc 1958.